

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003971369

WPI Acc No: 1984-116913/*198419*

XRAM Acc No: C84-049317

XRPX Acc No: N84-086313

Toner mfr. for developing electrostatic latent image - by dispersing hydrophobic positively charged silica powder, resin monomer and initiator in medium contg. negatively charged silica powder

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59053856	A	19840328	JP 82164574	A	19820921	198419 B

Priority Applications (No Type Date): JP 82164574 A 19820921

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 59053856	A	14		

Abstract (Basic): JP 59053856 A

Toner materials contain hydrophobic, positively charged silica fine powder, a synthetic resin monomer and a polymerisation initiator. These materials are dispersed in a medium which contains hydrophilic, negatively charged silica fine powder and which is hardly compatible with the above monomer. Then, suspension polymerisation is carried out.

The pref. ratio of the hydrophobic, positively charged silica fine powder and the monomer is 50 wt% or less, more pref. 10-0.1 wt%: 100 wt%. That of the hydrophilic, negatively charged silica fine powder and the monomer is 10 wt% or less, more pref. 5-0.1 wt%: 100 wt%.

The invention produces new, negatively charged toner for developing electrostatic latent images. Grain size distribution is narrow and toners produced have proper grain size and good fluidness, and furthermore, produces high quality images.

0/0

Title Terms: TONER; MANUFACTURE; DEVELOP; ELECTROSTATIC; LATENT; IMAGE; DISPERSE; HYDROPHOBIC; POSITIVE; CHARGE; SILICA; POWDER; RESIN; MONOMER; INITIATE; MEDIUM; CONTAIN; NEGATIVE; CHARGE; SILICA; POWDER

Derwent Class: A89; G08; P84

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-B05; A12-L05C; G06-G05

Plasdoc Codes (KS): 0008 0231 2066 2083 2106 2557 2572 2651 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 031 04- 347 393 512 532 536 575 592 593 658 659 679 691 725

公開願出特許

昭59-53856

Int. Cl.³
G 03 G 9/08

識別記号

室内整理番号
 7265-2H

公開 昭和59年(1984)3月28日

発明の数	1
審査請求	未請求
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	9
10	10
11	11
12	12
13	13
14	14
15	15
16	16
17	17
18	18
19	19
20	20
21	21
22	22
23	23
24	24
25	25
26	26
27	27
28	28
29	29
30	30
31	31
32	32
33	33
34	34
35	35
36	36
37	37
38	38
39	39
40	40
41	41
42	42
43	43
44	44
45	45
46	46
47	47
48	48
49	49
50	50
51	51
52	52
53	53
54	54
55	55
56	56
57	57
58	58
59	59
60	60
61	61
62	62
63	63
64	64
65	65
66	66
67	67
68	68
69	69
70	70
71	71
72	72
73	73
74	74
75	75
76	76
77	77
78	78
79	79
80	80
81	81
82	82
83	83
84	84
85	85
86	86
87	87
88	88
89	89
90	90
91	91
92	92
93	93
94	94
95	95
96	96
97	97
98	98
99	99
100	100

(全 14 頁)

④ トナーの製造方法

特 照 57—164574

出 國 照 57(1982)9 月 21 日

發明者 高木誠一

東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キヤノン株式会社内

發明者 兵主普彦

東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キヤノン株式会社内

出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3-30-2

②代理人 弁理士 丸島儀一

三

1. 器明の名称

トナーの製造方法

2. 肝臓病の経過

疎水性正荷電性シリカ微粉末と合成樹脂単量体と取合開始剤とを含有するトナー材料を、親水性負荷電性シリカ微粉末を含有し、前記単量体とはほとんど相溶しない分散媒中に分散させて懸濁重合する工程を有するトナーの製造方法。

3. 発明の作用を説明

本發明は、靜電荷電荷を現像する為のトナーの製造方法に関する。

従来、トナーは一般に熱可塑性樹脂中に着色剤、その他添加剤を溶解混合し、均一に分散した後、紙や特殊紙、分岐紙により、所望の形状を有するトナーを製造してきた。この製造法はかなり優れたトナーを製造し得るがある種の制限があるが、すなわち、トナー材料中の樹脂成分にある種の制限がある。たとえ樹脂原料分散体が十分に細く、経済的に可能な製造速度で粉

粉砕し得るものでなくてはならない。この要求から樹脂原料分散体が充分に脆く、実際に高速で粉砕する場合には微粉砕によつて広い粒径範囲が形成されやすく、比較的大きき割合の微粒子がこれに含まれるという問題が生じる。さらにこのように高硬度脆性の材料は、複写機において現像用に使用する際、所として、さらに微粉砕し、粉化を受ける。トナーの他の必要條件には、貯蔵時に安定であること、凝固しないこと、現像に適した摩擦帯電特性を有していること、使れた後を形成すること、感光体表面などを汚染しないこと、満ちる安定液特性を有することであり、これらの必要條件はこのトナー形成法にかせられた付加的條件と紹介せられる。

飼料配合によつて得られ、その性質は、普通食用トナリは、初歩迄の欠点を克服したものである。よからぬ、西洋牛肉をまふで食ふにため、に脂性は必要でなく、環形であるために流動性に得れ、そのため摩擦帯電が少いである。さらに律

合を適当にコントロールすること、あるいは凝集剤などを使うことによつて熱安定性の優れたトナーを得ることができる。

しかしながら、合一のない安定に懸濁した系で重合を行うこと、また、重合によつて均一な粒径分布を有する微細な重合体粒子を得ることは、技術的にむずかしい。そこで重合性単量体系を水中で懸濁重合するに際し、重合の進行にともない重合体粒子の合一を防ぐために懸濁安定剤を使用する。一般に安定剤として用いられているものは、水溶性高分子と難溶性の微粉末の無機化合物に大別され、前者にはゼラチン、澱粉、ポリビニルアルコール等があり後者には BaSO_4 、 CaSO_4 、 BaCO_3 、 MgCO_3 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CuCO_3 のごとき難溶性塩類、タルク、粘土、珪酸、埃土のどとき、無機高分子、金属酸化物の粉末がある。

懸濁重合は前記安定剤の選択の他に操作が大切な条件であり、粒子の大きさ、及び重合の安定性がこれによつて決定される。低速操作では

ゲル化を起し重合体粒子が得られない。一方高速操作では小さな粒子径の重合体粒子が得られるが、操作装置への塊状の混入のため装置がラジカルの止作用をもつて重合収率の低下及び粒径の低下が認められる。

これに関連して、濃比（重合性単量体：水の比）の問題があり、通常は1：5～1：8の範囲であり、水が少なくモノマーが多くなるとゲル化して失敗しやすい。又較して、粒径分布の幅が広い。

一方、従来の懸濁重合方法によつては、工業的に30μ以下の重合体粒子を得るのは非常に困難であつた。即ちこれらは重合の進行にともない重合体粒子の粘度がしだいに増すと、粒子は粘着力を増し、操作しても粒子同士の合一を防ぐことができず、粒子径が大きくなつたりゲル化をおこす。この現象を防ぐために安定剤の他に補助剤が用いられる。媒体の粘度を増して粒子の合一を防ぐためグリコール、グリセリンなどを添加する方法、水と粒子間の界面張力を

増すために NaCl 、 Na_2SO_4 などの塩類質を添加する方法等が知られている。

しかしながらこれらの方法においても、トナーとして満足する粒径、すなわち個数平均径10μ～20μ位の微細な粒子を得ることはむずかしい。それは、結局、合一をおそぐ方法がじゅうぶんでないからである。また、重合性単量体と無機質分散剤との組み合わせにおいて、カチオン性重合性単量体又は親水性有機アミン化合物の添加により重合性単量体粒子の界面がカチオン性、又は、アニオン性重合性単量体の添加によりアニオン性帯電している。

一方無機質分散剤は重合性単量体粒子と反対の帯電を有し、このため、重合性単量体粒子の表面をイオンの強固な結合により完全に均一に被覆して合一を防ぎ、個数平均径が10～20μ位の微粒子を得る方法が提案されている。

この方法は無機質分散剤に、アニオン性としてコロイダルシリカ（ SiO_2 ）、ベントナイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）などを用い、カチオン性として酸化アルミ（ Al_2O_3 ）などを用いる。そしてこれらが最終的に得られるトナー微粒子の表面を完全におか

つていのである。ところが、トナーとして満足するためには、摩擦帯電などにより負あるいは正に過剰量の帯電をしなければならぬ。

コロイダルシリカは、それ自体強く負に帯電するため、負帯電のトナーを得ることができる。しかし酸化アルミ（ Al_2O_3 ）は、水中では、かなり強く正帯電となるが、乾燥してトナーとして得るとき、正帯電はひじょうに小さく、実用上問題であつた。

そこで本発明の目的は、かかる懸濁重合によるトナーにおいて、かかる欠点を解決したトナーの製造方法を提供するものである。

すなわち、本発明は、負帯電性の新規なる静電荷現像用トナーを提供するものである。

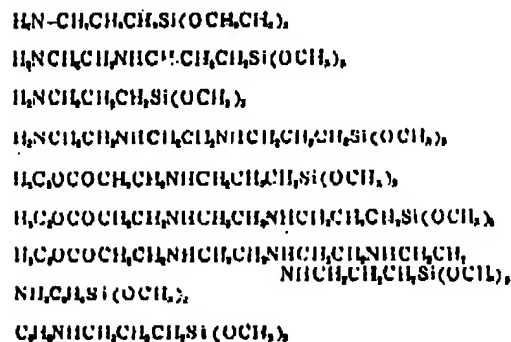
さらに本発明は、粒径分布がせまく、過剰な粘着をもつトナーの製造方法を提供するのである。

さらに本発明は、流動性が良く、操作性のイ

ぐれた耐腐蝕性使用トナーを提供するものである。

その特徴とするところは、疎水性正帯電性シリカ微粉末と合成樹脂単量体と重合開始剤とを含有するトナー材料を、親水性負帯電性シリカ微粉末を含有し、前記単量体とはほとんど相溶しない分散媒中に分散させて陽性重合する工程を有するトナーの製造方法にある。

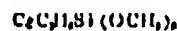
すなわち、疎水性正帯電性シリカ微粉末は、単量体系中に分散させると容易に分散し、分散媒中にかかる単量体系を懸濁しても、まったく分散媒中には出ない。そこでかかる分散媒中に親水性負帯電性シリカ微粉末を分散させておくと、懸濁粒子界面の疎水性正帯電性シリカ微粉末と、分散媒中の親水性負帯電性シリカ微粉末が静電気の引力により結合し、懸濁粒子表面に親水性負帯電性シリカ微粉末が強固に均一に被覆する。そのため懸濁粒子の合一が妨げられ、粒度分布のせまい、微細な粒子が容易に得られる。



或いはポリアミノアルキルトリアルコキシシランなどが得られ、これらは1種または2種以上の混合系で用いてもよい。

疎水化表面処理剤として、例えばシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤などがある。具体的に後述のようなものである。

γ-クロロプロピルトリメトキシシラン



γ-ブチロキシプロピルシラン

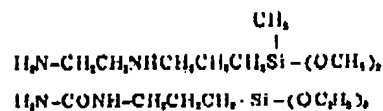


γ-ブチロキシプロピルシラン

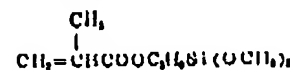
このようにして得られたトナーは流動性が良く、帯電が均一で、耐腐蝕性も良好である。

単量体系に含有する疎水性正帯電性シリカ微粉末は単量体100重量部に対して50重量部以下が好ましく、10～0.1重量部がより好ましい。又、分散媒中に含有する親水性負帯電性シリカ微粉末は、単量体100重量部に対して10重量部以下が好ましく、5～0.1重量部がより好ましい。

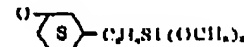
本発明に用いられるシリカ微粉末は、一般的な正帯電性表面処理剤と疎水化表面処理剤を任意に使うことができる。正帯電性表面処理剤として例えば、一般式 XmSiYn で表わされるものがある。ここでXはアルコキシ基またはタロル原子。m:1又は2又は3。Yは1級～3級アミノ基を有する炭化水素基。n:3又は2又は1。具体的に後述のようなものがある。



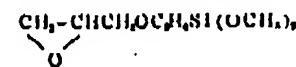
γ-ブチロキシプロピルシラン



β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン



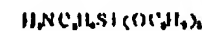
γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン



γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン



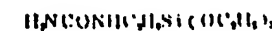
γ-アミノプロピルトリエトキシシラン



N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン



γ-ブチロキシプロピルシラン

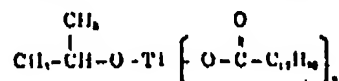


N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピル

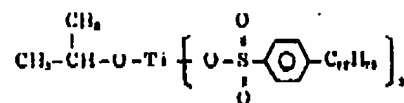
メチルジメトキシシラン



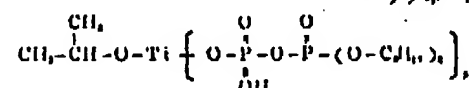
イソプロピルトリイソステアロイルチタネート



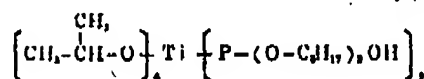
イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート



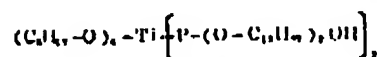
イソプロピルトリス(ジオクチルバイロホスフエート)チタネート



テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート

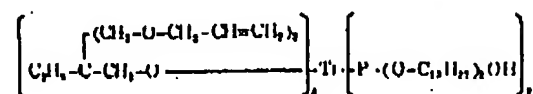


テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート

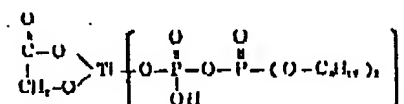


テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)

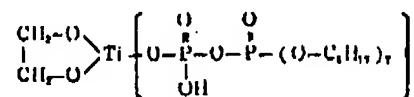
ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート



ビス(ジオクチルバイロホスフエート)オキシヒタートチタネート



ビス(ジオクチルバイロホスフエート)エチレンチタネート



シリカ微粉末の処理方法としては、一般的
方法で良い。例えばシリカ微粉末を焼成して加え、

これに処理剤の希酸を少しずつ加えて処理することが出来る。また、気相中で、シリカ微粉末に処理剤もしくはその酢酸を気化して吹きつけるなどの方法がある。

処理剤は、正帯電性表面処理剤を処理してから改めて陰電化表面処理剤を処理しても良いし、適当な割合で両表面処理剤を混合して同時に処理しても良い。また、数種の処理剤を用いても良い。

本発明に用いる親水性負帯電性シリカ微粉末としては、一般的なものを用いられるが、例えば、アエロジルφ130、φ200、φ300、φ380(日本アエロジル社)を用いることができる。

本発明では、アニオン性重合性単体を同時に用いても良い。

本発明に用いられるアニオン性重合性単体としては次のようなものがある。2-アクリルアミド-2-メタクリロイルプロパン硫酸、メタロールアクリルアミド、メタクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸-2-ヒドロキシエ

ル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、アシッドホス-オキシエチルメタクリレート、がある。

但し、これらの物質は重合性単体粒子中に共存することが必要な条件であり、その故に水溶性有機アミン類は使用することができない。しかしイオン性重合性単体は水溶性であつても重合の進行にともない共存することにより重合体粒子の一部となり水相に共存することがない。

本発明において用いられる希酸を分散媒は、例えば、いずれか適当な安定化剤、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルローズ、メチルヒドロプロピルセルローズ、エチルヒドロプロピルセルローズ、カルボキシメチルセルローズのナトリウム塩、ポリアクリル酸およびそれらの塩、アミン、カチオン性界面活性剤、セイン、カ

ゼイン、リン酸三カルシウム、タルク、炭酸バリウム、ペントナイト、水酸化アルミニウム、水酸化第2鉄、水酸化ナタン、水酸化トリウム等を水性相に包含させて使用できる。この安定化剤は連続相中で安定化する量、好ましくは約0.1~10重量%の範囲内である。

又、前記無機分散剤の微細な分散のために0.001~0.1重量%の範囲内の界面活性剤を使用することもよい。これは上記分散安定化剤の所謂の作用を促進するためのものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アトプデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタール硫酸ナトリウム、アリル-アルキル-ポリエーテルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、3,3'-ジスルホンジフェニル炭素-4,4'-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スル

ホキシド、ラウロイルパーオキシド等を使用してモノマーの重合を行わせることができる。一般的にはモノマーの重量の約0.5~5%の開始剤で十分である。

重合温度は通常50℃~120℃であるが、低温の方が均一な重合が行なわれるようになる。

モノマーとしては本発明において、トナーの重合体粒子を形成するための重合性単量体の具体例としては、 α - β 不飽和単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p - $tert$ -ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクタルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フエニルスチレン、 α - β -ジクロロスチレン、 α - β -ジブロモスチレン等のスチレンおよびその誘導体が挙げられ、その中でもスチレン単量体が最も好ましい。尚の

ホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゾ-アゾ-ジメチルアニリン、2,2',5,5'-テトラメチル-トリフェニルメタン-4,4'-ジアゾ-ビス- β -ナフトール-ジスルホン酸ナトリウム、その他を挙げることができる。

又、水に易溶性のモノマーは水中で乳化剤を同時に加え、できた懸濁液を小さな乳化重合粒子で得るので水溶性の増粘剤、例えば余量増粘剤を加えて水相での乳化重合を防ぐこともよい。又、媒体の粘度をまして粒子の合一を防ぐために、水にグリセリン、グリコールなどを添加することもよい。又、易溶性モノマーの水への溶解度減少のためにNaCl、KCl、Na₂SO₄などの塩類を用いることも可能である。

重合開始剤としてはいずれか適当な重合開始剤、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソプロピルパーオキシカーボネート、キヌメンハイドロパーオキシド、2,4-ジクロリルベンゾイルパーオ

キシド系単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n -オクタール、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 n -エチルヘキシル、アクリル酸ステアリン、アクリル酸 n -オクタール、アクリル酸フエニル、 n -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n -オクタール、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 n -エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリン、メタクリル酸フエニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミ

ノエチルなどのα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類などを挙げることができる。

本発明に係る重合体は重合に際して架橋剤を存在させて重合し架橋重合体としてもよい。好ましく用いられる架橋剤としては主に重合性の二官能化合物を二個以上有する化合物であり、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンおよびそれらの誘導体のような芳香族ジビニル化合物、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、ト

リエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、1-メチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどの如きジエチレン性カルボン酸エステル、N,N'-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどの全てのジビニル化合物および3以上のビニル基を持つ化合物等が単独または混合物として用いられる。さらにまた、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ビス(トリクロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどの二価のアルコール類；マレイン酸、フマル酸、メソコニン酸、シ

トラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、インドン酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらの無水物またはこれらの低級アルコールとのエステルなどの二価酸類およびその誘導体；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上のアルコール類およびトリメリット酸、ピロメリット酸などの3価以上のカルボン酸類が架橋剤として本発明に用いられる。

かかる架橋剤の単量体への添加量0.005～20重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲が適される。この添加量が多すぎると不溶融となりトナーとして定着性が失われやすくなる。また少なすぎるとトナーの特性である耐久性、保存性、耐摩耗性等の特性が付与しにくくなり、特に熱ロール定着方式の複写機等において電荷により重合体の分子分布の拡大およびその結果としてトナー自体の性質により定着時のオフセット現象を防止するという作用効果を奏しにくくなる。

くくなる。

トナーに用いられる着色剤としては、一般に知られている熱融剤を用いることができる。さらにカーボンブラック、顔料体も用いることができる。特に顔料体としてはマグネサイトが好ましく、炭素黒も良い。

融剤方法は重合開始剤、顔料体、単量体、及び架橋剤を均一に溶解、又は分散せしめた単量体系を、融剤安定剤を含有する水相すなわち連続相中に適量の微粒子又はホモミキサー、ホモジナイザ等により分散せしめる。好ましくは単量体溶液が、所望のトナー粒子のサイズ、一般に30μ以下の大まさを有する様に溶解・分散、時間を調整し、その後は分散安定剤の作用によりはその状態が維持される様、微粒子の粒子の沈降が防止される程度に行なえばよい。重合温度は50℃以上、一般的には70℃～90℃の範囲に設定し重合を行なう。重合終了後、生成したトナー粒子を沈降、固着、デカンテーション、濾心等の如き適当な方法により回収し、乾

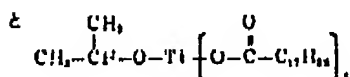
換する。

〔実施例1〕

スチレン	200g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	2g
アゾビスイソブチロニトリル	4g
Lionel Blue KL	10g

(東洋インキ社製)

をTKホモミキサー(特殊工機製)の如き高剪断力混合装置を備えた容器の中で約10分間一様に混合した。疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



で処理して得られたものである。その間、温度は約55℃に昇温した。この時間で上記原料はスチレンモノマー中に均一に分散した。

2gのアエロジルφ300(日本アエロジル社製)微粉末を600gの水に上記TKホモミキ

サーで分散し、70℃に保つた系に、TKホモミキサーの撹拌下に上記スラリーを投入し、4000rpmで30分間撹拌した。そののちこの反応混合系をバドルで撹拌で撹拌し、重合を完結させた。水洗、真空乾燥し、細数平均径10.2μ、細数分布で6.35μ以下21%、体積分布で、20.2μ以上3%(コールターカウンター、100μmアパーチャー使用)を得た。

このトナーを200/300の微粉キャリアと10%で混合、ブローオフ法で、トリガを測定した結果、-5.6nC/gを得た。さらに、このトナーを二成分現像剤とし、NP-5000で現像したところ良好な画像を得ることができた。

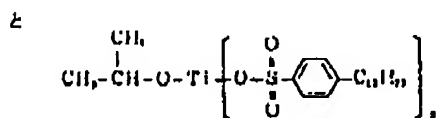
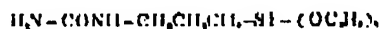
〔実施例2〕

スチレン	200g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	1g
2-2'-アゾビス-(2,4-ジメチル パレロニトリル)	4g
Pagogen Blue L-7040	15g

(BASF社製)

を実施例1と同様の操作で懸濁重合した。

疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



で処理して得られたものである。又、親水性負帯電性シリカ微粉末には、アエロジルφ200(日本アエロジル社製)を用いた。水洗、真空乾燥した結果、細数平均径0.5μ、細数分布で6.35μ以下19%、体積分布で20.2μ以上3%(コールターカウンター、100μmアパーチャー使用)を得た。

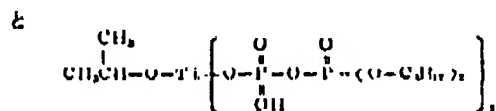
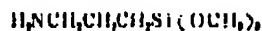
このトナーを200/300微粉キャリアと10%で混合ブローオフ法によりトリガを測定した結果、-6.5nC/gを得た。さらにこのトナーを二成分現像剤とし、NP-5000で現像したところ良好な画像を得ることができた。

〔実施例3〕

スチレン	180g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	2g
n-ブチルメタクリレート	20g
過酸化ベンゾイル	3g
BL-270(チタン工業製)	100g

を実施例1と同様の操作で懸濁重合した。

疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



で処理したものであり、分散液中に含有させた親水性負帯電性シリカ微粉末はアエロジルφ200(日本アエロジル社製)である。水洗、乾燥、乾燥した結果、細数平均径0.5μ、細数分布で、6.35μ以下21%、体積分布で、20.2μ以上2%(コールターカウンター、100μmアパーチャー使用)を得た。

特開昭59- 53856 (B)

平 続 特 正 特 (自記)

昭和58年11月 日



特許庁長官 若 杉 和 大 殿

バーナー100μm程度)を得た。

このトナーを200/300μm粉ヤカリブと10%で混合ブローオフ法で測定した結果-5.5μm/μを得た。さらにこのトナーをNP-200Jによつて現像したところ、良好な画像を得ることができた。

出願人 キヤノン株式会社
代理人 丸 島 儀 一



1. 事件の表示

昭和57年 特 許 第184574号

2. 発明の名称

トナーの製造方法

3. 補正をする者

出願人の関係

特許出願人

住 所 東京都大田区下丸子3-30-2

名 称 (100) キヤノン株式会社

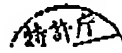
代表者 長 岡 三 郎

4. 代 理 人

住 所 〒146 東京都大田区下丸子3-30-2

キヤノン株式会社内(電話718-2111)

氏 名 (8387) 弁理士 丸 島 儀 一



明 細 書

5. 補正の月数

明 細 書

6. 補正の内容

明細書全文を別紙のとおり補正する。

1. 発明の名称

トナーの製造方法

2. 特許請求の範囲

疎水性正帯電性シリカ微粉末と含炭素樹脂中炭素と重合開始剤とを含有するトナー材料を、親水性負帯電性シリカ微粉末を含有し、前記中炭素とほとんど相溶しない分散媒中に分散させて懸濁重合する工程を有するトナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、静電荷電下を現像するためのトナーと其の製造方法に関する。

従来、トナーは一般に熱可塑性樹脂中に着色剤、その微細加剤を溶解混合し、均一に分散した後、均質して、微粉砕後、分散媒により、均質の材料を有するトナーを製造してきた。

この製造法はかなり優れたトナーを製造し得るが、その用材料の溶解性問題がある点がある。

すなわち、均質方法を用いて得られるトナー

は、粉砕されやすくするために、その材料がある程度脆性をもっていないてはならない。しかし、あまりにも脆性の高いものは、微粉化され過ぎてしまい、適切な粒度分布のトナーを得るために微粉をカットしなくてはならず、そのためコストアップにつながる。また、複写機の現像器の中で、さらに微粉化されてしまう場合もある。また、熱定着性を改善するために低融点の材料を用いたり、圧力定着性の材料を用いた場合、微粉装置、あるいは分級装置の中で融着現象を生じ、造粒生産できない場合が生ずる。

トナーの他の必要條件は、現像に適した静電帯電特性を有すること、優れた像を形成すること、装置して性能の变化がなく、凝固（ブロッキングなど）しないこと、適当な熱あるいは圧定着特性を有すること、感光体表面などを汚染しないこと、などがあげられる。

懸濁重合によって得られる静電帯電現像用トナーは、粉砕法の欠点を克服したものである。すなわち、粉砕工程をまるで含まないために脆性は

化には分散剤の選択と懸浮条件が重要である。低速懸浮では大きな粒子しか得られず、一方高速懸浮では小さな粒子が得られるが、空気の入力による重合速の低下及び重合収率の低下が認められる。また、このような高速懸浮においても重合の進行にともなう重合体の粘度がしだいに増して、粒子の粘着し易い重合中期には粒子の集合を防ぐことができず大きな粒子となる。このような集合を防ぐために NaCl 、 Na_2SO_4 等の電解質を加えて界面張力を増す方法、グリコール、グリセリン等を加えて分散媒の粘度を増す方法等が知られているが、理想的には30 μ 以下の粒子を得るのは困難であった。つまり、トナーとして満足する粒径、すなわち個数平均径10 μ ～20 μ 位の微細な粒子を得ることはむずかしい。それは、結局、集合を防ぐ方法が充分ではないからである。そこで、重合性単体と無機分散剤との組み合わせにおいて、カチオン性重合性単体とアニオン性重合性単体の添加により重合性単体間の界面がカチオン性、又は、アニオン性重合

必要でなく、媒材で流動性に傾け、そのため摩擦帯電が均一である。さらに重合を両方にコントロールすること、あるいは架橋剤などを使うことによって定着特性の優れたトナーを得ることができるとする。

しかしながら、集合のない安定に懸濁した系で重合を行うこと、また、重合によって均一な粒径分布を有する微細な重合体粒子を得ることは、技術的にむずかしい。そこで重合性単体体系を水中で懸濁重合するに際し、重合の進行にともない重合体粒子の集合を防ぐために懸濁安定剤を使用する。

一般に安定剤として用いられているものは、水溶性高分子と難溶性の微粉状の無機化合物に大別され、前者にはゼラチン、澱粉、ポリビニルアルコール等があり、後者には BaSO_4 、 CaSO_4 、 BaCO_3 、 MgCO_3 、 CaX （ PO_4 ） \cdot 、 CaCO_3 のとき帯電性樹脂、タルク、粘土、珪酸、珪酸土のごとき、無機高分子、金属化合物の粉末がある。

懸濁重合において、粒子の大きさ、重合の安定

性単体の添加によりアニオンに帯びしている。一方無機分散剤は重合性単体粒子と反対の荷電を有し、このため、重合性単体粒子の表面をイオニックな強い結合により完全に均一に被覆して集合を防ぎ、個数平均径が10～20 μ 位の微細粒子を得る方法が提案されている。

しかしながら、カチオン性単体や難溶性有機アミン化合物は、若く水に溶解するため、粒子が充分安定になるとは言えない。そのため、アニオン性の無機分散剤を十分にひきつけることができず、ゆえに粒度分布も充分狭いとは言えずまた、帯電性にも若干問題がある。

そこで本発明の目的は、かかる懸濁重合によるトナーにおいてかかる欠点を解決したトナーの製造方法を提供するものである。

すなわち本発明は、負帯電性の新規なる静電帯電現像用トナーの製造方法を提供するものである。

さらに本発明は、粒度分布がせまく、両端な粒径をもつトナーの製造方法を提供するものである。

る。

さらに本発明は、流動性が良く、両極性のすぐれた静電荷電現象用トナーの製造方法を提供するものである。

その特徴とするところは、親水性正帯電性シリカ微粉末と合成樹脂単体と重合開始剤とを含有するトナー材料を、親水性負帯電性シリカ微粉末を含有し、前記単体とほとんど相溶しない分散媒中に分散させて懸濁重合する工程を有するトナーの製造方法にある。

すなわち、親水性正帯電性シリカ微粉末は、単体系中に分散させると容易に分散し、分散媒中にかかる単体系を懸濁しても、まったく分散媒中には出てこない。そこで、かかる分散媒中に親水性負帯電性シリカ微粉末を分散させておくと、懸濁粒子界面の親水性正帯電性シリカ微粉末と、分散媒中の親水性負帯電性シリカ微粉末が静電気の引力により結合し、懸濁粒子表面に親水性負帯電性シリカ微粉末が強固に均一に被覆する。そのため懸濁粒子の合一が助けられ、粒度分布のせま

い、微細な粒子が容易に得られる。

このようにして得られたトナーは流動性が良く、帯電が均一で、両極性も良好である。

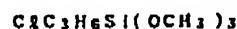
単体系に含有する親水性正帯電性シリカ微粉末は単体100重量部に対して50部以下が好ましく、10~0.1重量部がより好ましい。又、分散媒中に含有する親水性負帯電性シリカ微粉末は、単体100重量部に対して10重量部以下が好ましく、5~0.1重量部がより好ましい。

本発明に用いられるシリカ微粉末は一般的な正帯電性表面処理剤と疎水化表面処理剤を用いることができる。正帯電性表面処理剤として、例えば、一般式 X_mSiY_n で表わされるものがある。ここでXはアルコキシ基またはクロル基、 $m:1$ 又は2又は3、 Y は1級~3級アミノ基を有する炭化水素基、 $n:3$ 又は2又は1。具体的には次のようなものがある。

疎水化表面処理剤として、シラン系カップリング剤、

チタン系カップリング剤などがあり、具体的には次のようなものがある。

γ-クロロプロピルトリメトキシシラン



ビニルトリクロルシラン



γ-ブチルトリメトキシシラン



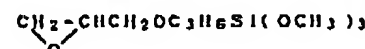
γ-ブチルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン



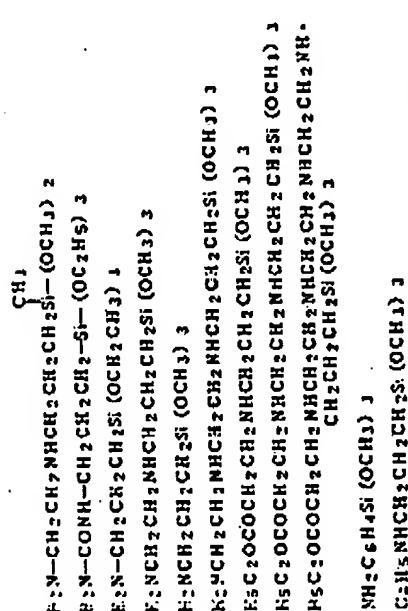
β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン



γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン



γ-メチルグリシドキシプロピルトリメトキシシラン



式にはゼリアミノアルキルトリメトキシシラン系が挙げられ、これら以外には2官能基の化合物を用いてもよい。

重量部の約 0.1~1.0% (より好ましくは 0.5~1.5%) の開始剤で十分である。

本発明において、分散媒は、水に少量の醇、アセカリ、アルコール、分散安定化剤を用いてもよい。

分散安定化剤としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルハイドロプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸およびそれらの塩、デンプン、ガム、アルギン酸塩、ゼイン、カゼイン、リン酸三カルシウム、卵白、硫酸バリウム、ベントナイト、水酸化アルミニウム、水酸化第2鉄、水酸化ナトリウム、水酸化トリウム等が使用できる。

この安定化剤は連続相中で重合性化合物を安定化する量、好ましくは重合性化合物に対して約 0.1~1.0 重量部の範囲内で用いる。

又、前記無機分散剤の微細な分散のために、重合性化合物に対して 0.001~0.1 重量部の範囲内の界面活性剤を用いることもよい。これは上記

い。又、媒体の粘度をまして粒子の合一を防ぐために、水にグリセリン、グリコールなどを添加することもよい。又、易溶性モノマーの水への溶解度減少のために NaCl、KCl、Na₂SO₄ などの塩類を用いることも可能である。

トナーに用いられる着色剤としては、一般に知られている各種剤を用いることができる。さらにカーボンブラック、磁性体も用いることができる。特に磁性体としてはマグネタイトが好ましく、表面処理したものも良い。

懸濁方法は、重合開始剤、単体、及び媒加剤を均一に溶解、又は、分散せしめた単体混合物、懸濁安定剤を含む水相すなわち連続相中に通常の攪拌機又はホモミキサー、ホモジナイザーにより分散せしめる。好ましくは単体溶液が、所望のトナー粒子のサイズ、一般に30μm以下の大きさを有する様に攪拌速度、時間を調整し、その後は分散安定剤の作用によりほそそのばせが妨げられるは、攪拌を粒子の成長が防止される程度に行なえばよい。重合温度は50℃以上、一般的に

分散安定化剤の所望の作用を促進するためのものであり、その具体例としては、トデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、ヘキサデシル硫酸ナトリウム、アリル-アルキル-ポリエーテルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、テウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、3,3'-ジスルホノプロフェニルジホ-4,4'-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシンベンゼン-アゾ-ジメチルプロリン、2,2',5,5'-テトラメチル-トリフエニルメタン-4,4'-ジアゾ-ビス-β-ナフトール-ジスルホン酸ナトリウム、その他を挙げることができる。

又、水に易溶性のモノマーは水中で乳化重合を同時におこし、でまた難溶性重合物を小さな乳化重合粒子で初すので易溶性の重合禁止剤、例えば金属塩等を加えて水相での乳化重合を妨げるともよ

は70~90℃の温度に設定して重合を行なう。反応終了後、生成したトナー粒子を沈降、遠心、デカンテーション、濾心等のいずれかの方法により回収し、乾燥する。

(実施例 1)

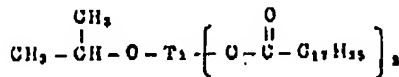
スチレン	200g
疎水性正帯電性シリカ微粉	2g
アゾビスイソブチロニトリル	4g
Liionol B/uo KL	10g

(東洋インキ社製)

を TK ホモミキサー (特許工業 (株) 製) の如き長時間力混合装置を備えた容器の中で約 10 分間一様に混合した。疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を

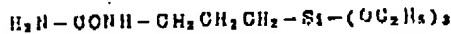


と

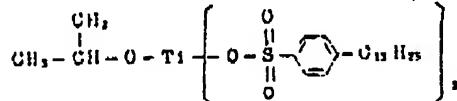


で処理して得られたものである。その間、温度は約 55℃ に昇調した。この時間で上記原料はスチレンモノマー中に均一に分散した。

2g のアエロジル + 300 (日本アエロジル社製) 微粉末を 600g の水に上記 TK ホモミキサーで分散し、70℃ に保つた系に、TK ホモミキサーの



と



で処理して得られたものである。又、親水性負帯電性シリカ微粉末には、アエロジル + 200 (日本アエロジル社製) を用いた。水洗、乾燥した結果、個数平均径 9.5μ、個数分布で 6.35μ 以下 19%、体積分布で 20.2μ 以上 3% (コールター・カウンター、100μ アパーチャー使用) を得た。

このトナーを 200/300 鉄粉キャリアと 10% で混合ブローオフ法によりトリガを測定した結果 -6.2μC/g を得た。さらにこのトナーを二成分現像剤とし、NP-5000 で現像したところ良好な画像を得ることができた。

(実施例 3)

スチレン	150g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	2g
n-ブチルメタクリレート	20g
酢酸化ベンゾイル	3g

混合下に上記スラリーを投入し、4000 rpm で 30 分間攪拌した。そのうちの反応混合系をバドル刀攪拌で攪拌し、混合を完結させた。水洗、乾燥した結果、個数平均径 10.2μ、個数分布で 6.35μ 以下 21%、体積分布で、20.2μ 以上 3% (コールター・カウンター、100μ アパーチャー使用) を得た。

このトナーを 200/300 の鉄粉キャリアと 10% で混合、ブローオフ法で、トリガを測定した結果、-5.6μC/g を得た。さらに、このトナーを二成分現像剤とし、NP-5000 で現像したところ良好な画像を得ることができた。

(実施例 2)

スチレン	200g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	1g
2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルピロニトリル)	4g
Pa/ilogan B/uo L-7040	15g

(BASF 社製)

を実施例 1 と同様の操作で懸濁重合した。

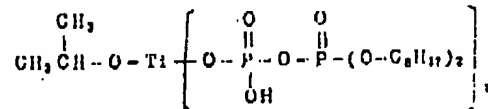
疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



を実施例 1 と同様の操作で懸濁重合した。

疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$

と



で処理したものであり、分散液中に含有させた親水性負帯電性シリカ微粉末はアエロジル + 200 (日本アエロジル社製) である。水洗、乾燥、乾燥した結果、個数平均径 8.9μ、個数分布で、6.35μ 以下 21%、体積分布で、20.2μ 以上 2% (コールター・カウンター、アパーチャー 100μ 使用) を得た。

このトナーを 200/300 鉄粉キャリアと 10% で混合ブローオフ法で測定した結果 -5.5μC/g を得た。さらにこのトナーを NP-5000 により現像したところ、良好な画像を得ることができた。